

Anordnung und Verfahren zur spektroskopischen Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen pumpfähiger organischer Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein schnelles und zerstörungsfreies Messverfahren zur Bestimmung der Inhaltstoffe fester, flüssiger und/oder suspensiver organischer im Fluss befindlicher Verbindungen. Die vorgeschlagene Lösung ist geeignet auf eine Vielzahl relevanter Parameter kalibriert zu werden und kann in allen Bereichen, insbesondere auch mobil eingesetzt werden.

Die in der DE 100 16 023 C2 beschriebene Durchfluss-Messküvette ist für die kombinierte Benutzung der Spektroskopie und der Polarimetrie zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Messgrößen bei physikalisch-chemischen und biotechnischen Prozessen geeignet. Insbesondere lassen sich gelöste Substanzen in durchfließenden Medien kontinuierlich und ohne zeitliche Verzögerung detektieren und quantitativ erfassen. Für die spektroskopische Messung sind Wellenlängen vom UV-Bereich bis in den NIR-Bereich nutzbar. Die Messstrecke befindet sich zwischen zwei, quer zur Flussrichtung in die Messküvette ragende Stäbe aus Glas o. ä.. In Abhängigkeit von der zu untersuchenden Substanz muss die Messstrecke durch verschieben der Stäbe variiert werden, da nur Messungen in Transmission möglich sind. Die Verwendung der Durchfluss-Messküvette für den automatisierten, mobilen Einsatz wird dadurch allerdings erschwert bzw. verhindert.

Die Bestimmung der Inhaltsstoffe von Gülle ist beispielsweise unter dem Aspekt eines präzisen Einsatzes als organischen Dünger von besonderer Bedeutung. Die hier geltenden Vorgaben die maximale Ausbringmenge betreffend konnten bisher nur sehr schwer eingehalten werden, da eine exakte Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen zum Zeitpunkt der Ausbringung nicht möglich war. Eine Kontrolle der Einhaltung der Vorgaben war nur durch Bodenanalysen vor bzw. nach der Ausbringung möglich.

Nach dem bekannten Stand der Technik erfolgt die Bestimmung der Inhaltsstoffe nach der Probenentnahme durch anschließender nasschemische Messungen im Labor. Dieses Verfahren ist zeitaufwendig und erfordert eine erhebliche Probenvorbereitung. Die Anzahl der Proben ist limitiert, der Einsatz der Analysedaten zur zeitnahen Steuerung/Regelung von Prozessen ist nur begrenzt bis überhaupt nicht möglich. Erfolgt die Messung in Durchflusszellen mit herkömmlichen Sensoren, so können jedoch nur die Inhaltsstoffe erfasst werden, die über die jeweiligen Sensoren selektiv messbar sind.

Von der Firma PDK Projects, Inc. wurde in einem Projekt („Analysis of Nutrients in Hog Manure by Field-portable Near-infrared Spectroscopy“, Juli 2001) die Verwendung der NIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen organischer Reststoffe nachgewiesen. Die Ergebnisse dieses Projekts bezogen sich allerdings nur auf die Verwendung spektroskopischer Messgeräte unter Laboreinsatz. Die zu bestimmenden Proben wurden dabei auf den spektroskopischen Messkopf gestellt. Eine kompakte Lösung für einen möglichen mobilen Einsatz auf einem Fahrzeug zum Ausbringen von Gülle war nicht Ziel des Projekts.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein schnelles und zerstörungsfreies Messverfahren sowie eine entsprechende Anordnung zur Bestimmung der Inhaltsstoffe fester, flüssiger und/oder suspensiver organischer Reststoffe zu entwickeln. Die Lösung soll für den mobilen Einsatz geeignet sein und eine hohe, kontinuierliche Messdatendichte realisieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Weiterbildungen und Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Die vorgeschlagene technische Lösung liefert repräsentative Messwerte der Inhaltsstoffe von inhomogenem Material im Durchflussverfahren, wobei eine

direkte Messung durch Lichtabsorption bzw. -transmission erfolgt. Das Transflexionsprinzip ermöglicht Messungen sowohl an stark absorbierenden als auch an transmissiven Proben, d. h. auch von trüben Suspensionen, und erfasst nicht nur die flüssigen, sondern auch die festen Bestandteile der Probe.

Durch den kompakten Aufbau ist die Lösung insbesondere auch für den mobilen Einsatz zur Bestimmung der Inhaltsstoffe fester, flüssiger und/oder suspensiver organischer Verbindungen geeignet.

Beispielsweise ist die Lösung zur Bestimmung der Inhaltsstoffe von Gülle als organischer Dünger einsetzbar. Durch eine Vorort-Bestimmung, insbesondere auch während des Ausbringens, kann der Dünger, in Abhängigkeit der direkt ermittelten Inhaltstoffe gezielt dosiert werden.

Prinzipiell lässt sich die vorgeschlagene technische Lösung jedoch auf beliebige Anwendungen mit Suspensionen bzw. pumpfähige, homogene und inhomogene Materialien übertragen. Insbesondere ist eine Anwendung in der Lebensmittelindustrie, der Abwasserkontrolle und der Prozessüberwachung, hierbei z. B. in der Fleischverarbeitung und der Produktion von Biogas, denkbar.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Dazu zeigt

Figur 1: eine Prinzipskizze der erfindungsgemäßen Anordnung für den Laboreinsatz und

Figur 2: eine für den mobilen Einsatz auf einem Fahrzeug angepasste Anordnung.

Figur 1 zeigt die erfindungsgemäße Anordnung zur spektroskopischen Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen pumpfähiger organischer

Verbindungen. Die Anordnung besteht aus einem Probenbehälter 1, einer Pumpe 2 und einer Messzelle 3, die mit einem spektroskopischen Messkopf 4 eine Einheit bildet. Die Messzelle 3 ist mit der Pumpe 2, die zur Variation der Fließgeschwindigkeit regelbar ist, und dem Probenbehälter 1 über eine Rohrleitung 5 verbunden. Der spektroskopische Messkopf 4 und die regelbare Pumpe 2 weisen zu einer (nicht dargestellten) Steuer- und Auswerteeinheit elektrische Verbindungen auf.

Die Messzelle 3 ist vorzugsweise so ausgebildet, dass die Probe zwischen zwei gegenüberliegend, senkrecht zur Flussrichtung in die Messzelle integrierten Fenstern, durchfließt. Beim Durchfluss der Probe durch die Messzelle 3 muss gewährleistet sein, dass keine Sedimentation, Schaumbildung und Verstopfung entstehen. Die optimale Fließgeschwindigkeit variiert dabei je nach Probentyp in Abhängigkeit von Trockenmassegehalt, Partikelgröße, Partikelstruktur und Thixotropie.

Um die Messzelle 3 von Resten der gemessenen Probe zu säubern und diese für die nächste Probe vorzubereiten ist ein Mehrwegeventil 6 vorgesehen, welches Verbindungen zu einem Wasserbehälter und/oder ein Behälter mit Reinigungsflüssigkeit herstellt. Das Mehrwegeventil 6 verfügt über einen Stellantrieb, der mit der Steuer- und Auswerteeinheit verbunden ist. Über dieses Mehrwegeventil 6 kann die Messzelle zusätzlich mit Behältern verbunden werden, in denen Testflüssigkeiten zur Selbstkalibrierung der Messanordnung enthalten sind.

Sowohl die verwendete Reinigungsflüssigkeit als auch Spülwasser kann nach dem Durchspülen der Messzelle 3 über das Mehrwegeventil 6 ausgestoßen werden. Vorteilhaft ist dabei ein mehrmaliges Durchspülen der Messzelle 3.

Der Verschmutzungsgrad und eine eventuell notwendige Reinigung der Messzelle 3 kann durch eine spektroskopische Messung der Messzelle 3 ohne Probe festgestellt werden.

Weiterhin kann die Anordnung über eine Vorrichtung zur Trocknung der Messzelle 3 verfügen, die ebenfalls mit der Steuer- und Auswerteeinheit verbunden ist. Die Trocknung erfolgt dabei beispielsweise durch Belüftung, indem über ein Ventil 7 Luft durch die der Messzelle 3 gedrückt wird. Auch die Luft kann nach dem Durchströmen der Messzelle 3 über das Mehrwegeventil 6 ausgestoßen werden.

Da von einem Temperatureinfluss auf die Messergebnisse auszugehen ist, wird eine Vorrichtung zur Temperierung der Probe, vorzugsweise in oder vor der Messzelle 3, vorgesehen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird die Anordnung auf einem Fahrzeug, insbesondere zum Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe montiert sein.

Figur 2 zeigt dazu eine für den mobilen Einsatz auf einem Fahrzeug angepasste Anordnung. Dazu sind in der Rohrleitung 5 zwei zusätzliche Dreiwegeventile 8 und 9 angeordnet. Zur Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen während des Ausbringens wird über das Dreiwegeventile 8 eine Probe aus der Auslassleitung des Tankes entnommen, durch die Messzelle 3 gepumpt und über das Dreiwegeventile 9 zurück in die Auslassleitung des Tankes geleitet. Die Dreiwegeventile 8 und 9 verfügen dabei vorzugsweise ebenfalls über Stellantriebe, der mit der Steuer- und Auswerteeinheit verbunden sind. Der Probenbehälter 1 kann dabei in der Anordnung verbleiben, damit für den Spül- und/oder Trockenvorgang ein geschlossener Kreislauf vorhanden ist.

Die Durchflussmenge eines am Tank vorhandenen Auslassventils kann von der Steuer- und Auswerteeinheit, in Auswertung der ermittelten Bestandteile und Konzentrationen der pumpfähigen organischen Reststoffe geregelt werden. Zusätzlich zu den ermittelten Bestandteilen und Konzentrationen in der Probe

enthaltener Stoffe, können von der Steuer- und Auswerteeinheit zuvor bestimmte Bodenwerte sowie die Momentangeschwindigkeit des Fahrzeuges berücksichtigt werden um ein geeignetes Steuersignal zur Regelung des Durchflusses eines Auslassventils beim Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe zu generieren. Dadurch kann eine dem Bedarf des Bodens entsprechende Düngung vorgenommen werden.

Da die Partikelgröße organischer Reststoffe sehr stark variieren und unter Umständen zu Verstopfungen führen kann, ist es zweckmäßig vor der Pumpe 2 ein Schneidwerk u./o. Sieb anzubringen. Zu große Partikel können dadurch zerkleinert werden, ohne dass die Zusammensetzung der Probe verändert wird.

Die Bestimmung der Inhaltsstoffe von Gülle ist beispielsweise unter dem Aspekt eines präzisen Einsatzes als organischen Dünger von besonderer Bedeutung. Für die Einhaltung der hier geltenden Vorgaben ist es sinnvoll, dass die ausgebrachte Menge an organischen Reststoffen bezogen auf die Bestandteile und Konzentrationen der einzelnen Inhaltsstoffe protokolliert werden. Ein Nachweis der ausgebrachten Menge an organischen Reststoffen ist dadurch ohne weiteres möglich.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur spektroskopischen Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen pumpfähiger organischer Reststoffe wird die in einem Probenbehälter 1 enthaltene Probe von einer Pumpe 2 durch eine Messzelle 3, die mit einem spektroskopischen Messkopf 4 eine Einheit bildet, gefördert. Der Messkopf 4 nimmt eine spektroskopische Messung der durch die Messzelle 3 fließenden Probe in Transmission und/oder Reflexion vor und leitet die Messergebnisse zur weiteren Verarbeitung an eine Steuer- und Auswerteeinheit weiter. Von dieser werden anhand hinterlegter spezifischer Kalibrierungen Bestandteile und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe ermittelt. Dazu sind temperatur-, durchfluss- und probenabhängige spezifische Kalibrierungen erforderlich.

Die Messzelle 3 ist vorzugsweise so ausgebildet, dass die Probe zwischen zwei gegenüberliegend, senkrecht zur Flussrichtung in die Messzelle integrierten Fenstern, durchfließt. Zur Einstellung der für die spektroskopische Messung erforderliche Fließgeschwindigkeit der Probe ist die Pumpe 2 regelbar. Dadurch kann gewährleistet werden, dass es beim Durchfluss der Probe durch die Messzelle 3 keine Sedimentation, Schaumbildung und Verstopfung entstehen. Die optimale Fließgeschwindigkeit variiert dabei je nach Probentyp in Abhängigkeit von Trockenmassegehalt, Partikelgröße, Partikelstruktur und Thixotropie.

Zur Gewährleistung unverfälschter Messwerte wird die Messzelle 3 nach erfolgter Messung einer Probe gesäubert. Dazu wird ein vorhandener Wasserbehälter über ein Mehrwegeventil 6 mit der Messzelle 3 verbunden wird, um Resten der gemessenen Probe zu entfernen. Es ist aber auch möglich das ein weiterer Behälter mit Reinigungsflüssigkeit vorhanden ist, der über das Mehrwegeventil 6 mit der Messzelle 3 verbunden wird. Nach erfolgter Säuberung wird die Messzelle 3 mit Wasser gespült. Unter Umständen ist nach der Säuberung und Spülung eine Trocknung der Messzelle 3 erforderlich. Die Trocknung erfolgt dabei durch Belüftung, indem über ein Ventil 7 Luft durch die Messzelle 3 gedrückt wird.

Zur Vermeidung temperaturbeeinflusster Messergebnisse können die Proben vor dem Messvorgang durch eine Vorrichtung temperiert werden. Dies sollte vorzugsweise in oder vor der Messzelle 3 erfolgen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung kann das beschriebene Verfahren auf einem Fahrzeug, insbesondere zum Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe angewendet werden. Von der Steuer- und Auswerteeinheit wird anhand der ermittelten Bestandteilen und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe ein zusätzliches Steuersignal zur Regelung des Durchflusses eines Auslassventils beim Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe generiert.

Eine besonders vorteilhafte Lösung ergibt sich, wenn von der Steuer- und Auswerteeinheit zusätzlich zu den ermittelten Bestandteilen und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe, zuvor bestimmte Bodenwerte sowie die Momentangeschwindigkeit des Fahrzeuges berücksichtigt werden um ein Steuersignal zur Regelung des Durchflusses eines Auslassventils beim Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe zu generieren.

Dadurch ist eine noch gezieltere Ausbringung von Gülle als organischer Dünger realisierbar. Durch die zuvor bestimmte Bodenwerte ist insbesondere während des Ausbringens eine gezielte Dosierung möglich.

Der besondere Vorteil der vorgeschlagenen technischen Lösung liegt in der Möglichkeit, sowohl stationäre (at line aus Probenbehältern) als auch mobile (in line während des Ausbringens organischer Reststoffe) Bestimmungen von Bestandteilen und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe durchführen zu können.

Weiterhin ist die spektroskopische Messung nach dem Transflexionsprinzip besonders vorteilhaft. Dadurch ist es möglich, direkte Messung der Probe durch Lichtabsorption und/oder -transmission durchzuführen, ohne den Messaufbau verändern zu müssen. In Abhängigkeit von der zu messenden Probe, speziell der enthaltenen festen, flüssigen und suspensiven organischen Reststoffe, liefert die Messung transmissive und/oder reflexive Messergebnisse.

Der Vorgang der Säuberung, Spülung und Trocknung der Messzelle, um diese für die Messung anderer Proben vorzubereiten, kann automatisiert und von der Steuer- und Auswerteeinheit geregelt und kontrolliert werden. Der Vorgang der Säuberung, Spülung und Trocknung kann dabei spektroskopisch kontrolliert werden. In bezug auf vorhandene Referenzstandards kann vom Messkopf in Verbindung mit der Steuer- und Auswerteeinheit sowohl der Grad der Verschmutzung als auch der Feuchtigkeitsgrad der Messzelle ermittelt werden.

Nach Erkennung des Zustandes „Zelle trocken“ erfolgt die Referenzierung durch automatischen Weiß/Schwarzabgleich des Spektrometers, mittels üblicher bekannter Referenzstandards. Eine derartige Referenzierung kann dabei nach Bedarf oder auch periodisch erfolgen. Ebenso ist realisierbar, dass die Überwachung des Verschmutzungsgrades der Messzelle durch das System selbst erfolgt.

Die erfindungsgemäße Lösung bietet auch die Möglichkeit einer Selbst-Kalibrierung. Nachdem von der Steuer- und Auswerteeinheit der Vorgang der Säuberung, Spülung und Trocknung geregelt und kontrolliert wird, kann über Mehrwegeventil beispielsweise auch ein oder mehrere Testflüssigkeiten definierter Zusammensetzung und bekannter Absorption bzw. Transmission in die Messzelle geleitet werden. Anhand dieser Kalibrationsflüssigkeit lässt sich das spektroskopische Signal kalibrieren und justieren. Dadurch kann eine gleichbleibend hohe Messgenauigkeit des Systems erreicht werden. Auch die hierbei verwendeten Testflüssigkeiten können nach dem Durchspülen der Messzelle 3 über das Mehrwegeventil 6 ausgestoßen werden.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung können vollständige Teilproben oder komplette Chargen kontinuierlich gemessen werden, ohne dass die Proben vorbehandelt werden müssen. Die Proben werden durch den Messvorgang nicht verändert. Die Lösung kann auf eine Vielzahl relevanter Parameter kalibriert werden und liefert eine schnelle Analyse bei hoher Messdatendichte. Aufgrund der sehr kompakten und störunanfälligen Bauweise ist die Lösung insbesondere für mobile Einsätze geeignet.

Durch die schnelle und kontinuierliche Messwerterfassung ist die Lösung sowohl zur inline- als auch zur atline-Bestimmung der Inhaltsstoffe fester, flüssiger und/oder suspensiver organischer Reststoffe geeignet.

Patentansprüche

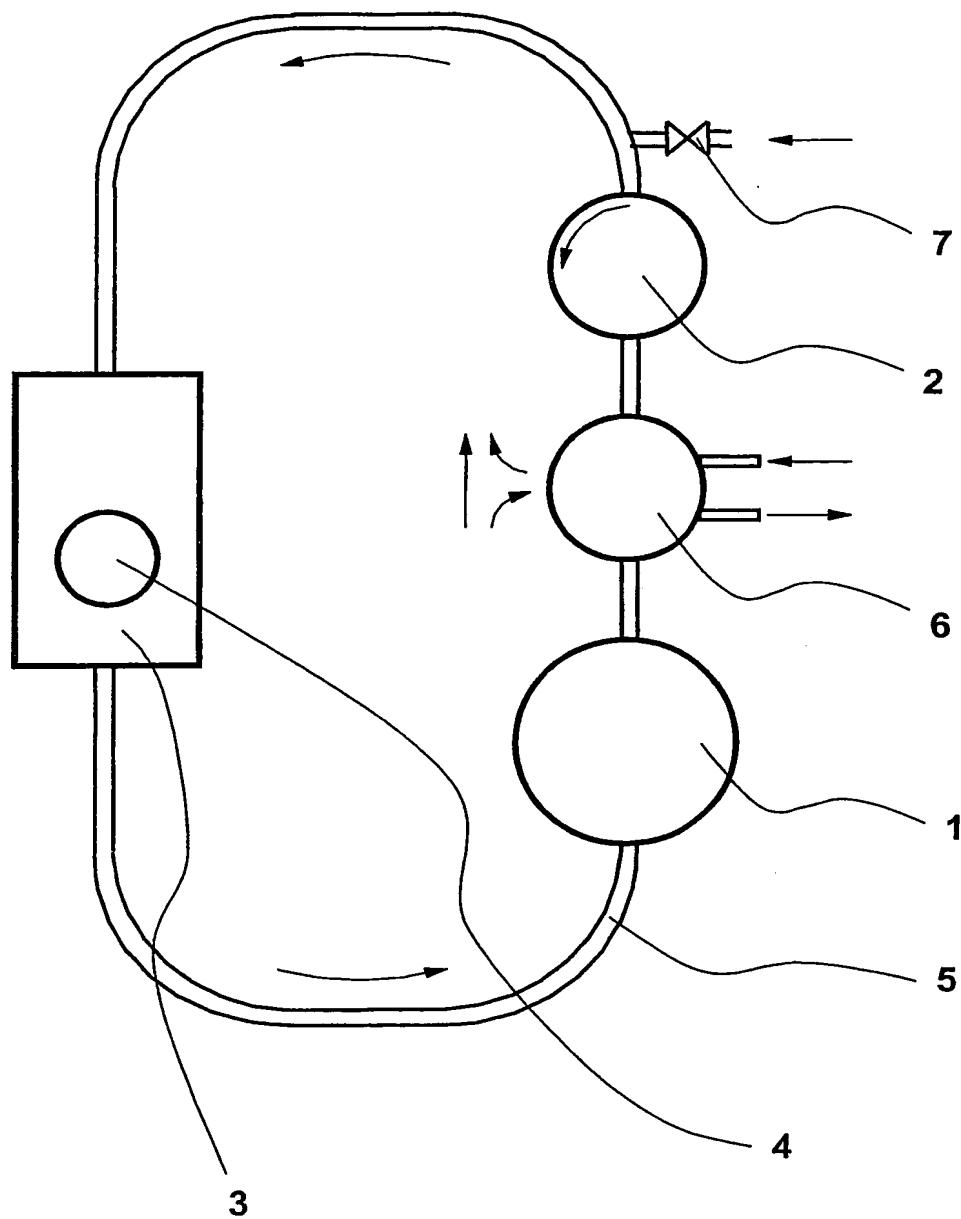
1. Anordnung zur spektroskopischen Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen pumpfähiger organischer Reststoffe, bestehend aus einem Probenbehälter (1), einer Pumpe (2) und einer Messzelle (3), die mit einem spektroskopischen Messkopf (4) eine Einheit bildet, wobei die Messzelle (3) mit der Pumpe (2), die zur Variation der Fließgeschwindigkeit regelbar ist, und dem Probenbehälter (1) über eine Rohrleitung (5) verbunden sind und bei der der spektroskopische Messkopf (4) und die regelbare Pumpe (2) zu einer Steuer- und Auswerteeinheit elektrische Verbindungen aufweisen.
2. Anordnung nach Anspruch 1, bei der die Messzelle so ausgebildet ist, dass die Probe zwischen zwei gegenüberliegend, senkrecht zur Flussrichtung in die Messzelle (3) integrierten Fenstern, durchfließt.
3. Anordnung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, bei der in der Rohrleitung (5) ein Mehrwegeventil (6) angeordnet ist, über welches Verbindungen zu einem Wasser- und/oder Reinigungsflüssigkeitsbehälter hergestellt werden können.
4. Anordnung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei der das in der Rohrleitung (5) angeordnete Mehrwegeventil (6) zur Selbstkalibrierung Verbindungen zu einem oder mehreren Behältern mit Testflüssigkeiten herstellen kann.
5. Anordnung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei der das Mehrwegeventil (6) über einen Stellantrieb verfügt, der mit der Steuer- und Auswerteeinheit verbunden ist.

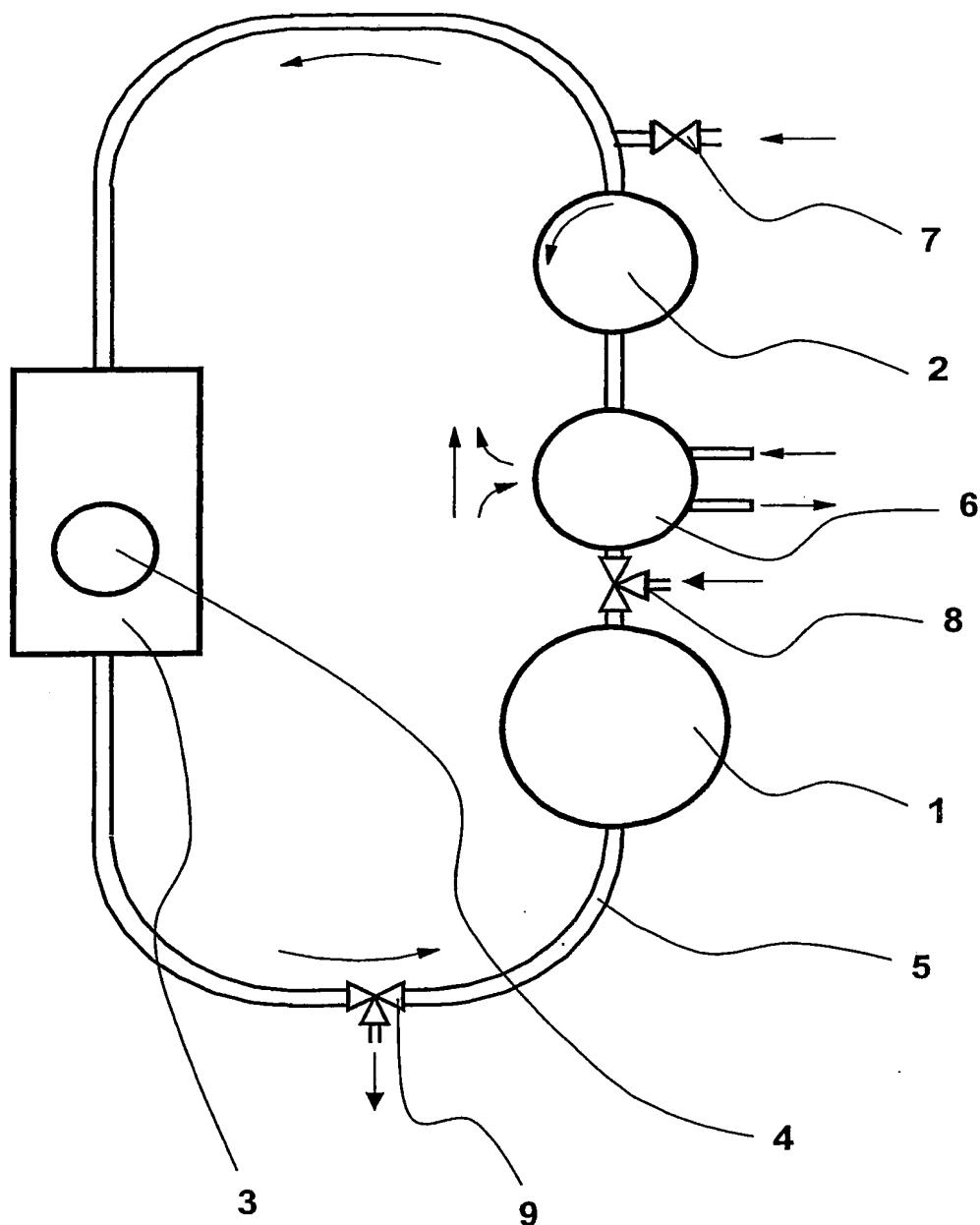
6. Anordnung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei der eine Vorrichtung zur Trocknung der Messzelle (3) vorhanden ist, welche mit der Steuer- und Auswerteeinheit verbunden ist.
7. Anordnung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei der eine Vorrichtung zur Temperierung der Probe vorhanden ist, welche mit der Steuer- und Auswerteeinheit verbunden ist.
8. Anordnung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei der die in die Anordnung über zwei Dreiwegeventile (8, 9) mit der Auslassleitung eines auf einem Fahrzeug angeordneten Behälters verbunden ist.
9. Anordnung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei der die Gesamtanordnung auf einem Fahrzeug zum Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe montiert ist und die Durchflussmenge eines in der Auslassleitung des Behälters vorhandenen Auslassventils von der Steuer- und Auswerteeinheit geregelt wird.
10. Verfahren zur spektroskopischen Bestimmung der Bestandteile und Konzentrationen pumpfähiger organischer Reststoffe, bei dem die in einem Probenbehälter enthaltene Probe von einer Pumpe (2) durch eine Messzelle (3), die mit einem spektroskopischen Messkopf (4) eine Einheit bildet, gefördert wird, der Messkopf (4) eine spektroskopische Messung der durch die Messzelle fließenden Probe nach dem Transflexionsprinzip vornimmt, und die Messergebnisse zur weiteren Verarbeitung an eine Steuer- und Auswerteeinheit übermittelt, von der anhand hinterlegter spezifischer Kalibrierungen Bestandteile und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe ermittelt.

11. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Pumpe (2) regelbar ist, um die für die spektroskopische Messung erforderliche Fließgeschwindigkeit der Probe gewährleisten zu können.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 und 12, bei dem ein vorhandener Wasserbehälter über ein Mehrwegeventil (6) mit der Messzelle (3) verbunden wird, um diese von Resten der gemessenen Probe zu säubern und für die nächste Probe vorzubereiten.
13. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem ein vorhandener Wasserbehälter und ein Behälter mit Reinigungsflüssigkeit über ein Mehrwegeventil (6) nacheinander mit der Messzelle (3) verbunden werden, um diese von Resten der gemessenen Probe zu säubern, zu spülen und für die nächste Probe vorzubereiten.
14. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem die Messzelle (3) nach erfolgter Säuberung durch eine Vorrichtung zur Trocknung von Flüssigkeitsresten befreit wird.
15. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem ein oder mehrere Behälter mit Testflüssigkeiten zur Selbstkalibrierung der Anordnung über ein Mehrwegeventil (6) mit der Messzelle (3) verbunden werden können.
16. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem zur Vermeidung temperaturbeeinflusster Messergebnisse die Probe durch eine Vorrichtung temperiert werden kann.
17. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem der Messkopf (4) eine spektroskopische Messung der Messzelle ohne eine Probe vornimmt, um den Verschmutzungsgrad der Messzelle (3) festzustellen.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem die Säuberung und/oder Trocknung der Messzelle (3), sowie eine mögliche Temperierung der Probe von der Steuer- und Auswerteeinheit gesteuert wird.
19. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, bei dem eine zu messende Probe von einer Pumpe (2) durch eine Messzelle (3), die mit einem spektroskopischen Messkopf (4) eine Einheit bildet, gefördert wird, der Messkopf (4) eine spektroskopische Messung der durch die Messzelle (3) fließenden Probe in Transmission und/oder Reflexion vornimmt, und die Messergebnisse zur weiteren Verarbeitung an eine Steuer- und Auswerteeinheit übermittelt, die anhand hinterlegter spezifischer Kalibrierungen Bestandteile und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe ermittelt, wobei die zu messende Probe über ein erstes in der Rohrleitung (5) angeordnete Dreiwegeventile (8) aus der Auslassleitung eines auf einem Fahrzeug angeordneten Behälters entnommen und nach erfolgter Messung über eine zweites in der Rohrleitung (5) angeordnete Dreiwegeventile (9) in die Auslassleitung zurückgefördert wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem von der Steuer- und Auswerteeinheit anhand der ermittelten Bestandteilen und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe ein zusätzliches Steuersignal zur Regelung des Durchflusses eines Auslassventils beim Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe generiert wird.
21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 und 20, bei dem von der Steuer- und Auswerteeinheit zusätzlich zu den ermittelten Bestandteilen und Konzentrationen in der Probe enthaltener Stoffe zuvor bestimmte Bodenwerte sowie die Momentangeschwindigkeit des Fahrzeuges berücksichtigt werden um ein Steuersignal zur Regelung des

Durchflusses eines Auslassventils beim Ausbringen pumpfähiger organischer Reststoffe zu generieren.

**Figur 1**

**Figur 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/001799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	IPC 7 G01N1/00	G01N33/487	G01N1/14	G01N21/31	A01C23/00
-------------------------------------	----------------	------------	----------	-----------	-----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N A01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 420 432 A (MANOOK ET AL) 30 May 1995 (1995-05-30) column 5, line 14 – column 8, line 56; figures 2,3 -----	1,10
X	US 6 263 725 B1 (GARVER THEODORE M ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) column 5, line 37 – column 6, line 58; figure 1 -----	1,10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 October 1999 (1999-10-29) & JP 11 196693 A (MITSUBISHI AGRICULT MACH CO LTD), 27 July 1999 (1999-07-27) abstract ----- -/-	1,10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 May 2005	07/06/2005

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Purdie, D
--	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/001799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200224 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C07, AN 2002-186795 XP002328079 -& NL 1 015 440 C2 (VMA VLASTUIN MEST APPLICATIES BV) 17 December 2001 (2001-12-17) abstract -----	1-21
A	US 6 657 718 B1 (PETERSEN KARL ET AL) 2 December 2003 (2003-12-02) column 1, line 10 - line 29 -----	10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 038 (P-105), 9 March 1982 (1982-03-09) & JP 56 155850 A (TOSHIBA CORP), 2 December 1981 (1981-12-02) abstract -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/001799

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5420432	A	30-05-1995		AU 660305 B2 AU 1543992 A CA 2106472 A1 CZ 9301929 A3 DE 69227764 D1 DE 69227764 T2 EP 0576501 A1 ES 2127215 T3 FI 934096 A GB 2256043 A ,B WO 9216828 A2 HU 69337 A2 IE 920884 A1 JP 6508431 T NO 933329 A NZ 242027 A		22-06-1995 21-10-1992 20-09-1992 19-10-1994 14-01-1999 01-07-1999 05-01-1994 16-04-1999 17-09-1993 25-11-1992 01-10-1992 28-09-1995 23-09-1992 22-09-1994 17-09-1993 26-07-1995
US 6263725	B1	24-07-2001	US	2002011266 A1		31-01-2002
JP 11196693	A	27-07-1999		NONE		
NL 1015440	C2	17-12-2001		NONE		
US 6657718	B1	02-12-2003		DE 19808164 A1 DE 59907448 D1 WO 9944038 A1 EP 1057005 A1 JP 2002505424 T		16-09-1999 27-11-2003 02-09-1999 06-12-2000 19-02-2002
JP 56155850	A	02-12-1981		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/001799

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 7	G01N1/00	G01N33/487	G01N1/14	G01N21/31
				A01C23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N A01C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 420 432 A (MANOOK ET AL) 30. Mai 1995 (1995-05-30) Spalte 5, Zeile 14 – Spalte 8, Zeile 56; Abbildungen 2,3 -----	1,10
X	US 6 263 725 B1 (GARVER THEODORE M ET AL) 24. Juli 2001 (2001-07-24) Spalte 5, Zeile 37 – Spalte 6, Zeile 58; Abbildung 1 -----	1,10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 12, 29. Oktober 1999 (1999-10-29) & JP 11 196693 A (MITSUBISHI AGRICULT MACH CO LTD), 27. Juli 1999 (1999-07-27) Zusammenfassung ----- -/-	1,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
20. Mai 2005	07/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Purdie, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/001799

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200224 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C07, AN 2002-186795 XP002328079 -& NL 1 015 440 C2 (VMA VLASTUIN MEST APPLICATIES BV) 17. Dezember 2001 (2001-12-17) Zusammenfassung -----	1-21
A	US 6 657 718 B1 (PETERSEN KARL ET AL) 2. Dezember 2003 (2003-12-02) Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 29 -----	10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 006, Nr. 038 (P-105), 9. März 1982 (1982-03-09) & JP 56 155850 A (TOSHIBA CORP), 2. Dezember 1981 (1981-12-02) Zusammenfassung -----	1,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/001799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5420432	A	30-05-1995		AU 660305 B2 AU 1543992 A CA 2106472 A1 CZ 9301929 A3 DE 69227764 D1 DE 69227764 T2 EP 0576501 A1 ES 2127215 T3 FI 934096 A GB 2256043 A , B WO 9216828 A2 HU 69337 A2 IE 920884 A1 JP 6508431 T NO 933329 A NZ 242027 A		22-06-1995 21-10-1992 20-09-1992 19-10-1994 14-01-1999 01-07-1999 05-01-1994 16-04-1999 17-09-1993 25-11-1992 01-10-1992 28-09-1995 23-09-1992 22-09-1994 17-09-1993 26-07-1995
US 6263725	B1	24-07-2001	US	2002011266 A1		31-01-2002
JP 11196693	A	27-07-1999		KEINE		
NL 1015440	C2	17-12-2001		KEINE		
US 6657718	B1	02-12-2003		DE 19808164 A1 DE 59907448 D1 WO 9944038 A1 EP 1057005 A1 JP 2002505424 T		16-09-1999 27-11-2003 02-09-1999 06-12-2000 19-02-2002
JP 56155850	A	02-12-1981		KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)